

## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 05-147966

(43)Date of publication of application : 15.06.1993

---

(51)Int.Cl. C03B 37/027  
C03B 20/00  
G02B 6/00  
G02B 6/04  
G02B 23/26

---

---

(21)Application number : 03-100477 (71)Applicant : SHIN ETSU CHEM CO LTD  
MITSUBISHI CABLE IND LTD  
(22)Date of filing : 04.04.1991 (72)Inventor : TAKITA MASATOSHI  
HAYAMIZU HIROYUKI  
SUZUKI KOICHI

---

## (54) ULTRAVIOLET RESISTANT QUARTZ GLASS FIBER

## (57)Abstract:

PURPOSE: To provide a quartz glass optical fiber excellent in ultraviolet resistance.

CONSTITUTION: This quartz glass fiber is an optical fiber composed of a quartz glass core and a doped quartz glass clad layer on the core and the core has 10-1,000ppm OH group content and 50-5,000ppm fluorine content and does not practically contain chlorine.

## LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 20.05.1993

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number] 2108925

[Date of registration] 21.11.1996

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

BEST AVAILABLE COPY

\* NOTICES \*

JPO and NCIPi are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

- 1.This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
- 2.\*\*\*\* shows the word which can not be translated.
- 3.In the drawings, any words are not translated.

---

CLAIMS

---

[Claim(s)]

[Claim 1] from the optical fiber which has a doped quartz-glass cladding layer on a quartz-glass core -- becoming -- (\*\*) of this quartz-glass core -- an OH radical content -- 10 - 1000 ppm and (\*\*) -- the ultraviolet resistance quartz glass fiber characterized by fluorine contents being 50 - 5000 ppm and the thing in which it appears, and exist and (Ha) this core does not contain chlorine substantially.

[Claim 2] The ultraviolet resistance bundle fiber with which many above-mentioned optical fibers gathered and which is structure.

---

[Translation done.]

## \* NOTICES \*

JPO and NCIPi are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. \*\*\*\* shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

---

## DETAILED DESCRIPTION

---

[Detailed Description of the Invention]

[Industrial Application] This invention relates to an optical fiber suitable as a medical-application bundle fiber especially about the bundle fiber with which the quartz glass fiber which was excellent in ultraviolet resistance in the ultraviolet-rays field, and these gathered.

[Description of the Prior Art] Of course, use in a light region is used for the optical fiber which consists of an optical fiber, especially a quartz also in the ultraviolet-rays field. The quartz glass of the presentation (even if it contains chlorine, it does not need to be) which contains an OH radical as core material of the conventional optical fiber for ultraviolet-rays fields, and the fluorine does not contain substantially has been used. It is characterized [ big ] by making especially an OH radical contain positively, and this core material has the description that an output is large and the initial property is excellent. However, an ultraviolet-ray-degradation property (namely, property in which core material deteriorates by ultraviolet rays) is hard to be referred to as excelling generally, and that of this property is especially inadequate in a 215-micrometer wavelength region. About the quartz-glass core material of the optical fiber used in a visible-ray field on the other hand, a radiation-proof property is increasingly demanded for use in the field which receives the exposure of radiations, such as an object for atomic energy, strongly especially as an optical fiber in this field breadth and in recent years. The core material of a presentation which this invention person makes a fluorine contain [ material ] positively as quartz-glass core material of this optical fiber especially in more detail as a new optical fiber used in a visible-ray field in such a background, and does not make chlorine and an OH radical contain substantially was developed. Although this core material shows the extremely excellent radiation resistance in a visible-ray field, when it uses in an ultraviolet-rays field, an initial property is small, there is a difficulty that an output is small, and there is a difficulty that it cannot be substantially used especially in 250 micrometers or less.

[The technical problem which should require solution] this invention person continued research, in order to solve the conventional difficulty especially in that ultraviolet-rays field about the optical fiber which consists of this broken stone chip English core material, and he has inquired about of what kind of presentation quartz glass agrees for this purpose. Namely, although the conventional core material for ultraviolet rays contains the OH radical and an initial property is large, an ultraviolet-ray-degradation property is bad. The core material which was excellent in radiation resistance in the visible-ray field on the other hand has the description of containing the fluorine, and it is related with an ultraviolet-rays property as core material from such a background. The content of an OH radical was greatly related to the fluorine and the chlorine list, and it resulted in the completely new idea that probably an optimum value probably exists also about an ultraviolet-rays property, by adjusting these suitably. Therefore, the technical problem of this invention is actually realizing this idea based on this new idea.

[Means for Solving the Problem] This technical problem is solved by using the thing 10 - 1000 ppm and whose (b) fluorine content are the bundle fiber of structure with which the optical fiber independent which has a doped quartz-glass cladding layer on a quartz-glass core, or the a large number books of this gathered, and the (b) OH radical content of this quartz-glass core is 50 - 5000 ppm and whose chlorine content is 0 substantially.

[Function of the Invention] Like the above, the core material of this invention contains an OH radical and a fluorine, and the greatest description is in the point that chlorine is not contained substantially. As already stated, the conventional core material for ultraviolet rays contains the OH radical, but a fluorine is not contained substantially, but for this reason, although the initial property is excellent, it has a difficulty in an ultraviolet-ray-degradation property. The core material for visible rays which was excellent in the radiation-proof on the other hand is the thing excellent in the radiation-proof by containing a fluorine. The core material of this invention is making the ultraviolet-ray-degradation property improve by making the OH radical of the conventional core material for ultraviolet rays contain as it is, and making this contain a fluorine. And the ultraviolet-rays-proof property of having excelled when these fluorines and an OH radical were specific contents called [ content / OH radical ] 50 - 5000 ppm in 10 - 1000 ppm and a fluorine content is shown, and a property remarkable in the improvement of initial transfer loss and ultraviolet-ray-degradation-proof property especially in an ultraviolet region is shown.

[Detailed Description of the Invention] General classification of the optical fiber of this invention divides it into the so-called bundle fiber with which a majority of one single track fibers and these single track fibers gathered [ this ]. Drawing 1 is the sectional view of a single track fiber, and, for one in drawing 1 , as for a core layer and 3, a single track optical fiber and 2 are [ a cladding layer and 4 ] support layers. In addition, the support layer 4 is a protective layer prepared if needed, and is not necessarily required. The single track fiber 1 shown in drawing 1 can remove the support layer 4 of the three-tiered structure base material which carried out external [ of the doped quartz glass which should serve as a cladding layer 3 ] on the quartz-glass rod which should serve as a core 2, or obtained the cladding layer with the rod-in-tube method after inside attachment for example, by the flame grinding method, and can manufacture it as two-layer structure of a core 2 and a cladding layer 3. Several single track many fibers are bundled and the bundle fiber 10 which is another gestalt of this invention is manufactured, as shown in drawing 2 . As usually shown in drawing 2 , the single track fiber 1 is made into one train or two trains in an output side 11, and it pastes up with proper means, such as adhesives, and in light source incidence side 12, the bundle fiber 10 makes these single track fiber 1 a circle configuration mostly, and fixes with adhesives etc. And as for the pars intermedia 13 of an output side 11 and incidence side 12, the single track fiber 1 is in 1 condition scattering [ one ] by un-fixing, respectively. For this reason, the bundle fiber 10 has flexibility as a whole, and has structure very convenient for that use. Although the number of the single track fibers 1 in a bundle fiber is suitably determined by the purpose of use and the location, as the typical example, a single track fiber is [ die length ] about 1-3m about in 12-24. Chlorine does not contain substantially each core of the single track optical fiber in this invention, but it makes it indispensable to be constituted with the pure quartz glass whose OH radical content is 10 - 1000 ppm and whose fluorine content is 50 - 5000 ppm. Such pure quartz glass for cores burns at least one sort of the silicon compound shown for example, by general formula  $R_1nSi(OR_2)_{4-m}$ , and at least one sort of the fluorine compound shown by the general formula  $CaHbF_c$  in an oxyhydrogen flame, can be made to be able to deposit on the heat-resistant base turning around the synthetic silica particle to generate, can be used as a porosity silica sintered compact, and can be manufactured by the manufacture approach of the synthetic-quartz glass which carries out heating fusion and vitrifies this. However, R1 and R2 are the alkyl group of carbon numbers 1-4,  $0 \leq m \leq 4$ ,  $1 \leq a \leq 3$ ,  $0 \leq b \leq 7$ , and  $1 \leq c \leq 8$ . A cladding layer 3 consists of quartz glass containing B and/or F as a dopant. such doped quartz glass -- for example,  $BCl_3$ ,  $BF_3$ , and  $SiCl_4$  And mixed gas with oxygen,  $BCl_3$ , and  $SiF_4$  And mixed gas with oxygen or  $BF_3$  Or  $BCl_3$   $SiF_4$  and the chemistry gaseous phase known well, using mixed gas with oxygen etc. as a raw material -- self-possessed -- it can fabricate in law (CVD method). Especially a desirable thing is  $BF_3$  and  $SiCl_4$  among the above-mentioned raw material mixed gas. And it is mixed gas with oxygen. The component of the support layer 4 prepared if needed may have a numeric-value top bad influence on ultraviolet-rays-proof \*\*\*\* as it is the quartz glass which contains an impurity so much. therefore -- as the component of the support layer 4 -- drawing working temperature -- at least 1800-degree C quartz glass, for example, living rock English glass, synthetic quartz glass, etc. -- especially -- 99 % of the weight or more of purity -- 99.9% of the weight or more of high

grade synthetic quartz glass is desirable above all.

[Effect of the Invention] Since the bundle fiber which bundled much single track optical fiber of this invention or this is excellent in the property in an ultraviolet-rays field as it was explained until now, it is very useful as a bundle fiber suitable as medical application again as an optical fiber for ultraviolet rays.

[Example] An example is shown below and this invention is explained to it in detail.

Methyl trimetoxysilane ( $\text{CH}_3\text{Si}(\text{OCH}_3)_3$ ) was used as an example 1 silicon compound, carbon tetrafluoride ( $\text{CF}_4$ ) was used as a fluorine compound, and the combustion reaction was supplied and carried out in 700 NI/o'clock hydrogen gas, 800 NI/o'clock oxygen gas,  $\text{CH}_3\text{Si}(\text{OCH}_2)_3$  3500g/o'clock and  $\text{CF}_4$  40.44g/o'clock. The generated synthetic silica particle was made to deposit on up to the base made from synthetic quartz, and the outer-diameter 60mmx230mm porosity silica sintered compact was obtained. Next, when this sintered compact was heated at 1550 degrees C under atmospheric pressure by gaseous helium and melting vitrification was carried out, the quartz-glass rod with a die-length outer diameter [ of about 35mm ] and a die length of 200mm was obtained. This glass rod is a chlorine content. OH radical contents were 100 ppm, fluorine content 1100 ppm, and other sum total content 5 ppm of an impurity below 0.1 ppm, and the refractive index in 20 degrees C was 1.4575. The chlorine content in quartz glass was measured according to radiochemical analysis, and the fluorine content was measured with the ion analysis method, and the OH radical content was calculated from the absorption loss in the wavelength of 2.73 micrometers using the Fourier-transform-infrared-spectroscopy meter. In addition, if thickness (mm) of T1 and a device under test is set [ permeability (%) when it adds a little further about the measuring method of an OH radical content, in case the OH radical content in the wavelength of 2.72 micrometers is 0 ] to L for T0 and the actual permeability of a device under test, it will be calculated by the following formula 1.

[Formula 1]

$$\text{OH (ppm)} = \frac{1000}{L} \log_{10} \left( \frac{T_0}{T_1} \right)$$

A core rod with an outer diameter of 15mm which carried out extension processing and obtained the above-mentioned pure quartz-glass rod, They are  $\text{SiCl}_4$ ,  $\text{BF}_3$ ,  $\text{O}_2$ , and a synthetic quartz glass tube (the outer diameter of 26mm) to a list. thickness 1.5mm and  $n_{20}:1.459$  — using — MCVD — B formed in the bottom of application of law — Using this glass tube that has F system doped quartz-glass layer ( $n_{20}:1.4465$ ) in inner circumference, after obtaining PURIHOMU (outer diameter of 16.5mm) of a three-tiered structure with the application of a rod-in-tube method, a line was drawn on the bottom of heating (2000 degrees C) of this, and the optical fiber with an outer diameter of 200 micrometers was obtained. 13 of the above-mentioned optical fiber (die-length 1.5 m) were bundled, and the fiber for a bundle was obtained.

The content of OH and F of core material is changed by preparing  $\text{CF}_4$  amount in material gas by the same approach as examples 2-6 and one to example of comparison 5 example 1.

Furthermore, it replaced with the methyl trimetoxysilane of material gas about the examples 4, 5, 9, and 10 of a comparison, chlorinity was adjusted using tetrachlorosilane ( $\text{SiCl}_4$ ), various kinds of core material was created, and the bundle fiber was created about each by the same approach. Next, the initial property and ultraviolet-ray-degradation property of each bundle fiber which were acquired were investigated. This result is shown in Table 1 and 2.

It measured by the approach as shown in test-method drawing 3. However, 21 in drawing 3 is a source of a lamp light, and 22 is D2. A lamp and 23 showed the measuring beam-ed fiber, 24 showed the measurement multisystem at the moment, and each used the following.

Source of a lamp light : "POWER SUPPLY C-1316"

D2 Lamp : "DEUTERIUM LAMP MC 962A"

Multisystem : "MCPD-1100"

"PC-9801 (personal computer)"

[Table 1]

[Table 2] About the single track optical fiber of the bundle fiber shown in example 7 Table 1 and 2, the property was measured similarly. This result is shown in Table 3 and Table 4, respectively.

[Table 3]

[Table 4]

---

[Translation done.]

\* NOTICES \*

- JPO and NCIP I are not responsible for any damages caused by the use of this translation.
- 1.This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
- 2.\*\*\*\* shows the word which can not be translated.
- 3.In the drawings, any words are not translated.

---

DESCRIPTION OF DRAWINGS

---

[Brief Description of the Drawings]

Drawing 1 is the sectional view of the single track optical fiber of this invention example, and, similarly drawing 2 is the sectional view of a bundle fiber. Drawing 3 is explanation of the test method of the ultraviolet resistance in the inside of the atmospheric air about an optical fiber.

1 -- Bundle Fiber

1' -- Single track optical fiber

2 -- Core

3 -- Cladding Layer

4 -- Support Layer

10 -- Bundle fiber

11 -- Output side

12 -- Incidence side

13 -- Interstitial segment

[Table 1]

(1)

			実 施 例		
			1	2	3
コア材料 の組成 (ppm)	C 1		< 0.1	< 0.1	< 0.1
	O H		100	100	60
	F		1100	1400	1000
初期特性 (400nmの 出力に対 する比) (%)	4 0 0 n m		100	100	100
	2 5 0 n m		233	218	160
	2 3 0 n m		310	278	232
	2 1 5 n m		405	309	259
紫外線照 射劣化特 性 (同一波 長におけ る初期特 性に対す る比) (%)	3 h	250 nm	95	88	93
	1 h	230 nm	97	95	95
	3 h	"	96	94	93
	6 h	"	94	92	91
	12 h	"	93	90	90
	1 h	215 nm	98	96	99
	3 h	"	97	94	97
	6 h	"	94	89	90
	12 h	"	89	80	83

[Table 1]



( 2 )

			実 施 例		
			4	5	6
コア材料 の組成 (ppm)	C 1		< 0.1	< 0.1	< 0.1
	O H		30	200	450
	F		3300	900	200
初期特性 (400nmの 出力に対 する比) (%)	4 0 0 n m		100	100	100
	2 5 0 n m		131	258	336
	2 3 0 n m		188	343	431
	2 1 5 n m		206	397	469
紫外線照 射劣化特 性 (同一波 長におけ る初期特 性に対す る比) (%)	3 h	250 nm	94	90	91
	1 h	230 nm	97	94	91
	3 h	"	95	93	90
	6 h	"	94	91	89
	12 h	"	92	90	87
	1 h	215 nm	98	96	96
	3 h	"	95	91	90
	6 h	"	91	85	85
	12 h	"	85	78	77

[Table 2]

(1)

			比 較 例		
			1	2	3
コア材料 の組成 (ppm)	C l		650	< 0.1	< 0.1
	O H		140	<10	600
	F		<10	3000	<10
初期特性 (400nmの 出力に対 する比) (%)	4 0 0 n m		100	100	100
	2 5 0 n m		241	4	341
	2 3 0 n m		341	35	352
	2 1 5 n m		432	40	306
紫外線照 射劣化特 性 (同一波 長におけ る初期特 性に対す る比) (%)	3 h	250 nm	79		95
	1 h	230 nm	89	出力パワー	92
	3 h	"	86	小さすぎ	74
	6 h	"	82	測定不可	69
	12 h	"	72		60
	1 h	215 nm	93		87
	3 h	"	86	出力パワー	59
	6 h	"	75	小さすぎ	50
	12 h	"	59	測定不可	39

[Table 2]

(2)

			比 較 例	
			4	5
コア材料 の組成 (ppm)	C 1		200	650
	O H		550	140
	F		<10	<10
初期特性 (400nmの 出力に対 する比) (%)	4 0 0 n m		100	100
	2 5 0 n m		302	327
	2 3 0 n m		319	368
	2 1 5 n m		275	317
紫外線照 射劣化特 性 (同一波 長におけ る初期特 性に対す る比) (%)	3 h	250 nm	95	98
	1 h	230 nm	93	97
	3 h	"	80	95
	6 h	"	74	84
	12 h	"	67	75
	1 h	215 nm	88	96
	3 h	"	68	92
	6 h	"	57	78
	12 h	"	46	60

[Table 3]

(1)

			実 施 例		
			7	8	9
コア材料 の組成 (ppm)	C 1		< 0.1	< 0.1	< 0.1
	O H		100	100	60
	F		1100	1400	1000
初期特性 (400nmの 出力に対 する比) (%)	4 0 0 n m		100	100	100
	2 5 0 n m		226	214	155
	2 3 0 n m		290	271	229
	2 1 5 n m		324	302	252
紫外線照 射劣化特 性 (同一波 長におけ る初期特 性に対す る比) (%)	3 h	250 nm	83	86	92
	1 h	230 nm	96	94	94
	3 h	"	94	91	93
	6 h	"	90	87	88
	12 h	"	82	80	80
	1 h	215 nm	99	95	99
	3 h	"	95	91	98
	6 h	"	88	85	88
	12 h	"	81	78	82

[Table 3]

(2)

			実 施 例		
			1 0	1 1	1 2
コア材料 の組成 (ppm)	C 1		< 0.1	< 0.1	< 0.1
	O H		30	200	450
	F		3300	900	200
初期特性 (400nmの 出力に対 する比) (%)	4 0 0 n m		100	100	100
	2 5 0 n m		120	260	330
	2 3 0 n m		177	340	420
	2 1 5 n m		198	380	465
紫外線照 射劣化特 性 (同一波 長におけ る初期特 性に対す る比) (%)	3 h	250 n m	92	90	89
	1 h	230 n m	96	93	90
	3 h	"	90	87	84
	6 h	"	88	84	80
	12 h	"	84	81	78
	1 h	215 n m	99	97	95
	3 h	"	96	89	87
	6 h	"	89	85	82
	12 h	"	83	79	74

[Table 4]

(1)

			比 較 例		
			6	7	8
コア材料 の組成 (ppm)	C I		< 0.1	< 0.1	< 0.1
	O H		<10	<10	600
	F		3000	6000	<10
初期特性 (400nmの 出力に対 する比) (%)	4 0 0 n m		100	100	100
	2 5 0 n m		12	12	307
	2 3 0 n m		5	9	363
	2 1 5 n m		12	47	422
紫外線照 射劣化特 性 (同一波 長におけ る初期特 性に対す る比) (%)	3 h	250 nm	出力パワ ーの絶対値 小さすぎ 信頼性なく 測定不可	出力パワ ーの絶対値 小さすぎ 信頼性なく 測定不可	89
	1 h	230 nm			82
	3 h	"			78
	6 h	"			65
	12 h	"			47
	1 h	215 nm	出力パワ ーの絶対値 小さすぎ 信頼性なく 測定不可	出力パワ ーの絶対値 小さすぎ 信頼性なく 測定不可	82
	3 h	"			61
	6 h	"			32
	12 h	"			21

[Table 4]

(2)

			比 較 例	
			9	10
コア材料 の組成 (ppm)	C 1		200	650
	O H		550	140
	F		<10	<10
初期特性 (400nmの 出力に対 する比) (%)	400 nm		100	100
	250 nm		325	154
	230 nm		382	201
	215 nm		445	231
紫外線照 射劣化特 性 (同一波 長におけ る初期特 性に対す る比) (%)	3 h	250 nm	93	83
	1 h	230 nm	86	87
	3 h	"	73	75
	6 h	"	60	63
	12 h	"	43	47
	1 h	215 nm	82	82
	3 h	"	58	69
	6 h	"	38	27
	12 h	"	20	20

[Translation done.]

\* NOTICES \*

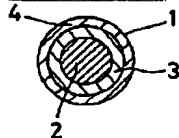
- JPO and NCIPi are not responsible for any damages caused by the use of this translation.
- 1.This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
- 2.\*\*\*\* shows the word which can not be translated.
- 3.In the drawings, any words are not translated.

---

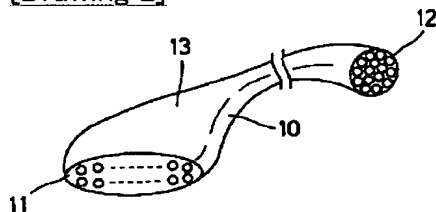
DRAWINGS

---

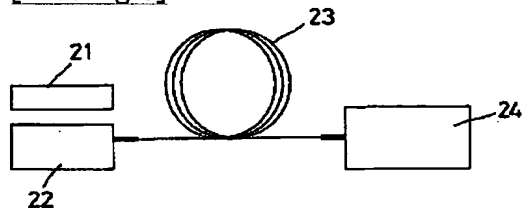
[Drawing 1]



[Drawing 2]



[Drawing 3]



---

[Translation done.]



(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平5-147966

(43)公開日 平成5年(1993)6月15日

(51)Int.Cl. <sup>5</sup>	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
C 0 3 B 37/027		7224-4G		
20/00		9260-4G		
G 0 2 B 6/00	3 7 6 B	7036-2K		
6/04	E			
23/26	A	7132-2K		

審査請求 未請求 請求項の数2(全12頁)

(21)出願番号 特願平3-100477

(22)出願日 平成3年(1991)4月4日

(71)出願人 000002060

信越化学工業株式会社

東京都千代田区大手町二丁目6番1号

(71)出願人 000003263

三菱電線工業株式会社

兵庫県尼崎市東向島西之町8番地

(72)発明者 滝田 政俊

新潟県中頸城郡頸城村大字西福島28番地の

1 信越化学工業株式会社合成技術研究所  
内

(74)代理人 弁理士 尾関 弘

最終頁に続く

(54)【発明の名称】 耐紫外線性石英ガラスファイバ

(57)【要約】

【目的】耐紫外線特性に優れた石英ガラス光ファイバを開発すること。

【構成】石英ガラスコアの上にドーブド石英ガラスクラッド層を有する光ファイバであって、該石英ガラスコアとして(イ)OH基含有量が10~1000ppm、及び(ロ)フッ素含有量が50~5000ppm、であって且つ(ハ)該コアが実質的に塩素を含有していないものを使用すること。

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】石英ガラスコアの上にドーブド石英ガラスクラッド層を有する光ファイバからなり、該石英ガラスコアの（イ）OH基含有量が10～1000 ppm、及び（ロ）フッ素含有量が50～5000 ppm、であって且つ（ハ）該コアが実質的に塩素を含有していないものであることを特徴とする耐紫外線性石英ガラスファイバ。

【請求項2】上記光ファイバが多数集合した構造である耐紫外線性バンドルファイバ。

## 【発明の詳細な説明】

【産業上の利用分野】本発明は紫外線領域において耐紫外線性に優れた石英ガラスファイバ及びこれの集合したバンドルファイバに関し、特に医療用バンドルファイバとして好適な光ファイバに関する。

【従来の技術】光ファイバ特に石英からなる光ファイバは、可視光域での使用は勿論紫外線領域でも使用されている。従来の紫外線領域用光ファイバのコア材としてはOH基を含有し、実質的にフッ素が含有されていない

（塩素は含有されていてもいなくてもよい）組成の石英ガラスが使用されてきた。特にOH基を積極的に含有させることを大きな特徴としているもので、このコア材は出力が大きく初期特性が優れているという特徴を有している。しかしながら紫外線劣化特性（即ち紫外線によりコア材が劣化してしまう性質）は概して優れているとは言いがたく、特に215 μmの波長域においては該特性は不充分である。一方可視光線領域において使用されてきた光ファイバの石英ガラスコア材については、原子力用等放射線の照射を受ける分野での使用が益々広がり、近年この領域での光ファイバとして特に耐放射線特性が強く要望されるようになってきている。このような背景において本発明者は可視光線領域において使用する新しい光ファイバとして、更に詳しくは該光ファイバの石英ガラスコア材として特にフッ素を積極的に含有せしめ、塩素とOH基とを実質的に含有させない組成のコア材を開発した。このコア材は可視光線領域では極めて優れた耐放射線性を示すが、紫外線領域で用いると初期特性が小さく、出力が小さいという難点があり、特に250 μm以下においては実質的に使用できないという難点がある。

【解決を要すべき課題】本発明者はこの種石英コア材からなる光ファイバについて、特にその紫外線領域における従来の難点を解決するために研究を続け、どのような組成の石英ガラスがこの目的に合致するかについて研究してきた。即ち従来の紫外線用コア材はOH基を含有しており、初期特性が大きいが紫外線劣化特性は悪く、一方可視光線領域において耐放射線性に優れたコア材はフッ素を含有しているという特徴があり、このような背景からコア材として紫外線特性に関して、フッ素、塩素並びにOH基の含有量が大きく関係しており、これらを適宜に調節することにより紫外線特性についても最適値が存在するのではなからうかとの全く新しい着想に至っ

た。従って本発明の課題はこの新しい着想に基づき、この着想を実際に実現することである。

【課題を解決するための手段】この課題は石英ガラスコアの上にドーブド石英ガラスクラッド層を有する光ファイバ単独又はこれの多数本が集合した構造のバンドルファイバであって、該石英ガラスコアの（イ）OH基含有量が10～1000 ppm、および（ロ）フッ素含有量が50～5000 ppmであり、且つ塩素含有量が実質的に0であるものを使用することによって解決される。

10 【発明の作用】本発明のコア材は上記のごとくOH基とフッ素とを含有し、塩素が実質的に含まれていないという点に最大の特徴がある。既に述べたごとく従来の紫外線用コア材はOH基を含有しているが、フッ素は実質的に含有しておらず、このため初期特性は優れているものの紫外線劣化特性に難点を有する。一方耐放射線に優れた可視光線用コア材はフッ素を含有することにより耐放射線が優れたものとなっている。本発明のコア材は従来の紫外線用コア材のOH基をそのまま含有させ、且つこれにフッ素を含有せしめることにより紫外線劣化特性を向上せしめているものである。そしてこれらフッ素とOH基とがOH基含有量が10～1000 ppm、及びフッ素含有量が50～5000 ppmという特定含有量である場合に優れた耐紫外線特性を示し、特に紫外域における初期伝達損失の改善と耐紫外線劣化特性に顕著な特性を示すものとなる。

【発明の具体的説明】本発明の光ファイバは大別するとこれが1本の単線ファイバとこの単線ファイバが多数集合した所謂バンドルファイバに分けられる。図1は単線ファイバの断面図であり、図1中1は単線光ファイバ、2はコア層、3はクラッド層、4はサポート層である。尚サポート層4は必要に応じて設けられる保護層であり、必ずしも必要ではない。図1に示す単線ファイバ1は、たとえばコア2となるべき石英ガラス棒の上にクラッド層3となるべきドーブド石英ガラスを外付けし、或いはクラッド層を内付け後ロッド・イン・チューブ法で得た3層構造母材のサポート層4をたとえば火炎研磨法により除去してコア2とクラッド層3の2層構造として製造することができる。本発明のもう一つの形態であるバンドルファイバ10は図2に示すごとく単線ファイバを多数本束ねて製造される。バンドルファイバ10は通常図2に示すごとく出力側11においては単線ファイバ1を1列又は2列にして接着剤等適宜な手段で接着し、光源入射側12ではこれら単線ファイバ1をほぼ円形状にして接着剤等で固着する。そして出力側11と入射側12との中間部13は単線ファイバ1は夫々未固着で1本1本バラバラの状態となっている。このためにバンドルファイバ10は全体として可撓性があり、その使用に極めて便利な構造となっている。バンドルファイバにおける単線ファイバ1の数は使用目的や場所により適宜に決定されるが、その代表的な具体例としては単線ファイバが

12~24本程度で、長さが1~3m程度のものである。本発明における単線光ファイバの各コアは、塩素が実質的に含有されておらず、OH基含有量が10~1000 ppm、及びフッ素含有量が50~5000 ppmである純石英ガラスにより構成されることを必須とする。このようなコア用純石英ガラスはたとえば一般式 $R^1_n Si(OR^2)_4-n$ で示されるケイ素化合物の少なくとも1種と、一般式 $C_a H_b F_c$ で示されるフッ素化合物の少なくとも1種とを酸水素炎で燃焼させ、発生する合成シリカ微粒子を回転している耐熱性基体上に堆積させて多孔質シリカ焼結体にし、これを加熱溶融してガラス化する合成石英ガラスの製造方法によって製造することができる。但し $R^1$ 、 $R^2$ は炭素数1~4のアルキル基、 $0 \leq m \leq 4$ 、 $1 \leq a \leq 3$ 、 $0 \leq b \leq 7$ 、 $1 \leq c \leq 8$ である。クラッド層3はドーパントとして、たとえばB及び/又はFを含有する石英ガラスにて構成される。このようなドーパド石英ガラスはたとえば $BCl_3$ 、 $BF_3$ 、 $SiCl_4$ 、及び酸素との混合ガス、 $BCl_3$ 、 $SiF_4$ 、及び酸素との混合ガス、或いは $BF_3$ 、又は $BCl_3$ と $SiF_4$ 、及び酸素との混合ガスなどを原料として用いて、よく知られた化学気相沈着法(CVD法)にて成形することができる。上記した原料混合ガスのうち特に好ましいものは、 $BF_3$ 、 $SiCl_4$ 、及び酸素との混合ガスである。必要に応じ設けられるサポート層4の構成材料が不純物を多量に含む石英ガラスであると、耐紫外線線性に数値上悪影響を及ぼす場合がある。従ってサポート層4の構成材料としては線引き作業温度が少なくとも1800℃の石英ガラス、たとえば天然石英ガラスや合成石英ガラスなど、特に純度99重量%以上の、就中99.9重量%以上の高純度合成石英ガラスが好ましい。

\*30 【式1】

$$OH(ppm) = \frac{1000}{L} \log_{10} \left( \frac{T_0}{T_1} \right)$$

上記の純石英ガラス棒を延伸加工して得た外径1.5mmのコアロッド、並びに $SiCl_4$ 、 $BF_3$ 、 $O_2$ および合成石英ガラス管(外径2.6mm、肉厚1.5mm、 $n^{20}:1.459$ )を用いてMCVD法の適用下に形成したB、F系ドーパド石英ガラス層( $n^{20}:1.4465$ )を内周に有する該ガラス管とを用い、ロッド・イン・チューブ法を適用して3層構造のプリホーム(外径16.5mm)を得たのちこれを加熱(2000℃)下に線引きして外径200μmの光ファイバを得た。上記の光ファイバ(長さ1.5m)の13本を束ねてバンドル用ファイバを得た。

実施例2~6、比較例1~5

実施例1と同様の方法でコア材のOHとFの含有量を原料ガス中の $CF_4$ 量を調剤することにより変え、また更に比較例4、5、9、10については原料ガスのメチルトリメトキシシランに代えて四塩化ケイ素( $SiCl_4$ )

\*【発明の効果】本発明の単線光ファイバ又はこれを多数束ねたバンドルファイバはこれまで説明した通り、紫外線領域での特性に優れているので、紫外線用光ファイバとして、或いはまた医療用として好適なバンドルファイバとして極めて有用である。

【実施例】以下に実施例を示して本発明を詳しく説明する。

## 実施例1

ケイ素化合物としてメチルトリメトキシシラン( $CH_3Si(OCH_3)_3$ )、またフッ素化合物として四フッ化炭素( $CF_4$ )を使用して、水素ガス700Nl/時、酸素ガス800Nl/時、 $CH_3Si(OCH_3)_3$ 500g/時、及び $CF_4$ 0.44g/時で供給して、燃焼反応させた。生成した合成シリカ微粒子を合成石英製基体上へ堆積させ、外径60mm×230mmの多孔質シリカ焼結体を得た。次にこの焼結体をヘリウムガスで大気圧下1550℃で加熱して溶融ガラス化したところ、長さ外径約35mm、長さ200mmの石英ガラス棒を得た。該ガラス棒は塩素含有量0.1ppm以下、OH基含有量は100ppm、フッ素含有量1100ppm、その他不純物の合計含有量5ppmであり、また20℃における屈折率は1.4575であった。石英ガラス中の塩素含有量は放射化分析法により、フッ素含有量は、イオン分析法により測定し、またOH基含有量はフーリエ変換赤外分光計を用いて波長2.73μmにおける吸収損失より求めた。なおOH基含有量の測定方法について更に若干付言すると、波長2.72μmにおけるOH基含有量が0である場合の透過率(%)を $T_0$ 、被測定物の実際の透過率を $T_1$ 、被測定物の厚(mm)をLとすると、下記式1で計算される。

\*30 【式1】

$$OH(ppm) = \frac{1000}{L} \log_{10} \left( \frac{T_0}{T_1} \right)$$

1.)を使用して塩素量を調節して各種のコア材を作成し、同様の方法で夫々についてバンドルファイバを作成した。次に得られた各バンドルファイバの初期特性及び紫外線劣化特性を調べた。この結果を表1及び表2に示す。

## 試験方法

図3に示すような方法により測定した。但し図3中21はランプ光源、22は $D_2$ ランプ、23は被測定光ファイバ、24は瞬間測定マルチシステムを示し、夫々は次のものを使用した。

ランプ光源:「POWER SUPPLY C-1316」

$D_2$ ランプ:「DEUTERIUM LAMP MC 962A」

マルチシステム:「MCPD-1100」

「PC-9801 (パソコン)」

【表1】

【表2】実施例7

表1及び表2に示したバンドルファイバの単線光ファイバについて、同様にその特性を測定した。この結果を夫々表3、表4に示す。

【表3】

【表4】

【図面の簡単な説明】

図1は本発明実施例の単線光ファイバの断面図であり、

図2は同じくバンドルファイバの断面図である。図3は

光ファイバについての大気中での耐紫外線性の試験方法\*

(1)

\*の説明である。

1 …バンドルファイバ

1' …単線光ファイバ

2 …コア

3 …クラッド層

4 …サポート層

10 …バンドルファイバ

11 …出力側

12 …入射側

13 …中間部分

【表1】

			実 施 例		
			1	2	3
コア材料 の組成 (ppm)	C 1		< 0.1	< 0.1	< 0.1
	O H		100	100	60
	F		1100	1400	1000
初期特性 (400nmの 出力に対 する比) (%)	4 0 0 n m		100	100	100
	2 5 0 n m		233	218	160
	2 3 0 n m		310	278	232
	2 1 5 n m		405	309	259
紫外線照 射劣化特 性 (同一波 長におけ る初期特 性に対す る比) (%)	3 h	250 nm	95	88	93
	1 h	230 nm	97	95	95
	3 h	"	96	94	93
	6 h	"	94	92	91
	12 h	"	93	90	90
	1 h	215 nm	98	96	99
	3 h	"	97	94	97
	6 h	"	94	89	90
	12 h	"	89	80	83

【表1】

7  
(2)

			実 施 例		
			4	5	6
コア材料 の組成 (ppm)	C 1		< 0.1	< 0.1	< 0.1
	O H		30	200	450
	F		3300	900	200
初期特性 (400nmの 出力に対 する比) (%)	4 0 0 n m		100	100	100
	2 5 0 n m		131	258	336
	2 3 0 n m		188	343	431
	2 1 5 n m		206	397	469
紫外線照 射劣化特 性 (同一波 長におけ る初期特 性に対す る比) (%)	3 h	250 nm	94	90	91
	1 h	230 nm	97	94	91
	3 h	"	95	93	90
	6 h	"	94	91	89
	12 h	"	92	90	87
	1 h	215 nm	98	96	96
	3 h	"	95	91	90
	6 h	"	91	85	85
	12 h	"	85	78	77

【表2】

(1)

			比 較 例		
			1	2	3
コア材料 の組成 (ppm)	C 1		650	< 0.1	< 0.1
	O H		140	<10	600
	F		<10	3000	<10
初期特性 (400nmの 出力に対 する比) (%)	4 0 0 n m		100	100	100
	2 5 0 n m		241	4	341
	2 3 0 n m		341	35	352
	2 1 5 n m		432	40	306
紫外線照 射劣化特 性 (同一波 長におけ る初期特 性に対す る比) (%)	3 h	250 nm	79		95
	1 h	230 nm	89	出力パワー	92
	3 h	"	86	小さすぎ	74
	6 h	"	82	測定不可	69
	12 h	"	72		60
	1 h	215 nm	93	出力パワー	87
	3 h	"	86	小さすぎ	59
	6 h	"	75	測定不可	50
	12 h	"	59		39

【表2】

			比 較 例	
			4	5
コア材料 の組成 (ppm)	C I		200	650
	O H		550	140
	F		<10	<10
初期特性 (400nmの 出力に対 する比) (%)	4 0 0 n m		100	100
	2 5 0 n m		302	327
	2 3 0 n m		319	368
	2 1 5 n m		275	317
紫外線照 射劣化特 性 (同一波 長におけ る初期特 性に対す る比) (%)	3 h	250 nm	95	98
	1 h	230 nm	93	97
	3 h	"	80	95
	6 h	"	74	84
	12 h	"	67	75
	1 h	215 nm	88	96
	3 h	"	68	92
	6 h	"	57	78
	12 h	"	46	60

【表3】

(1)

			実 施 例		
			7	8	9
コア材料 の組成 (ppm)	C 1		< 0.1	< 0.1	< 0.1
	O H		100	100	60
	F		1100	1400	1000
初期特性 (400nmの 出力に対 する比) (%)	4 0 0 n m		100	100	100
	2 5 0 n m		226	214	155
	2 3 0 n m		290	271	229
	2 1 5 n m		324	302	252
紫外線照 射劣化特 性 (同一波 長におけ る初期特 性に対す る比) (%)	3 h	250 n m	83	86	92
	1 h	230 n m	96	94	94
	3 h	"	94	91	93
	6 h	"	90	87	88
	12 h	"	82	80	80
	1 h	215 n m	99	95	99
	3 h	"	95	91	98
	6 h	"	88	85	88
	12 h	"	81	78	82

【表3】



			実 施 例		
			1 0	1 1	1 2
コア材料 の組成 (ppm)	C 1		< 0.1	< 0.1	< 0.1
	O H		30	200	450
	F		3300	900	200
初期特性 (400nmの 出力に対 する比) (%)	4 0 0 n m		100	100	100
	2 5 0 n m		120	260	330
	2 3 0 n m		177	340	420
	2 1 5 n m		198	380	465
紫外線照 射劣化特 性 (同一波 長におけ る初期特 性に対す る比) (%)	3 h	250 n m	92	90	89
	1 h	230 n m	96	93	90
	3 h	"	90	87	84
	6 h	"	88	84	80
	12 h	"	84	81	78
	1 h	215 n m	99	97	95
	3 h	"	96	89	87
	6 h	"	89	85	82
	12 h	"	83	79	74

【表4】

(1)

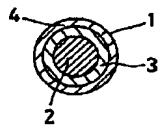
			比 較 例		
			6	7	8
コア材料 の組成 (ppm)	C I		< 0.1	< 0.1	< 0.1
	O H		< 10	< 10	600
	F		3000	6000	< 10
初期特性 (400nmの 出力に対 する比) (%)	4 0 0 n m		100	100	100
	2 5 0 n m		12	12	307
	2 3 0 n m		5	9	363
	2 1 5 n m		12	47	422
紫外線照 射劣化特 性 (同一波 長におけ る初期特 性に対す る比) (%)	3 h	250 nm			89
	1 h	230 nm	出力パワ ーの絶対値 小さすぎ	出力パワ ーの絶対値 小さすぎ	82
	3 h	"	信頼性なく	信頼性なく	78
	6 h	"	測定不可	測定不可	65
	12 h	"			47
	1 h	215 nm			82
	3 h	"	出力パワ ーの絶対値 小さすぎ	出力パワ ーの絶対値 小さすぎ	61
	6 h	"	信頼性なく	信頼性なく	32
	12 h	"	測定不可	測定不可	21

【表4】

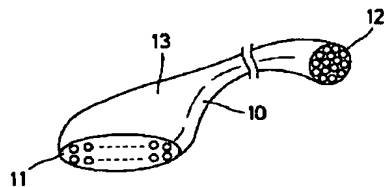
(2)

		比 較 例	
		9	10
コア材料 の組成 (ppm)	C I	200	650
	O H	550	140
	F	<10	<10
初期特性 (400nmの 出力に対 する比) (%)	400 nm	100	100
	250 nm	325	154
	230 nm	382	201
	215 nm	445	231
紫外線照射 劣化特性 (同一波 長におけ る初期特 性に対す る比) (%)	3 h 250 nm	93	83
	1 h 230 nm	86	87
	3 h "	73	75
	6 h "	60	63
	12 h "	43	47
	1 h 215 nm	82	82
	3 h "	58	69
	6 h "	38	27
	12 h "	20	20

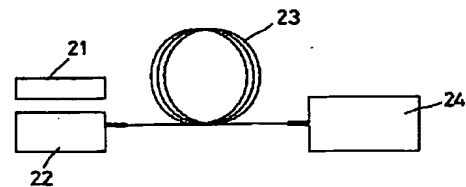
【図1】



【図2】



【図3】



## 【手続補正書】

【提出日】平成4年11月6日

## 【手続補正1】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】図面の簡単な説明

【補正方法】変更

【補正内容】

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明実施例の単線光ファイバの断面図である。

【図2】本発明実施例のバンドルファイバの断面図である。

【図3】光ファイバについての大気中での耐紫外線性の\*

\* 試験方法の説明である。

【符号の説明】

1 …バンドルファイバ

1' …単線光ファイバ

2 …コア

3 …クラッド層

4 …サポート層

10 …バンドルファイバ

11 …出力側

12 …入射側

13 …中間部分

---

フロントページの続き

(72)発明者 速水 弘之

兵庫県伊丹市池尻4丁目3番地 三菱電線  
工業株式会社伊丹製作所内

(72)発明者 鈴木 光一

兵庫県伊丹市池尻4丁目3番地 三菱電線  
工業株式会社伊丹製作所内

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning  
Operations and is not part of the Official Record**

**BEST AVAILABLE IMAGES**

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ BLACK BORDERS
- ☐ IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- ☐ FADED TEXT OR DRAWING
- ☒ BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING
- ☐ SKEWED/SLANTED IMAGES
- ☐ COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS
- ☐ GRAY SCALE DOCUMENTS
- ☐ LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT
- ☐ REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY
- ☐ OTHER: \_\_\_\_\_

**IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.**

**As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.**